

PAT-NO: JP410110057A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10110057 A

TITLE: PRODUCTION OF MICROPOROUS BODY

PUBN-DATE: April 28, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

WAKANA, YUICHIRO

FUKUDA, TAISUKE

TAKEZAWA, SATORU

TOYOSAWA, SHINICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
BRIDGESTONE CORP	N/A

APPL-NO: JP08267587

APPL-DATE: October 8, 1996

INT-CL (IPC): C08J009/26, C08L009/00 , C08L023/08 , C08L023/16 , C08L031/04
, C08L053/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a microporous body having a uniform three-dimensional reticular structure and improved elasticity by preparing a polymeric reticular structure composed of a three-dimensional continuous reticular skeleton made of a polymer and a low-molecular material held therein and extraction the low-molecular material from the reticular structure.

SOLUTION: At most 40wt.% polymeric organic material having a rigid block part of a crystalline structure, an agglomerated structure or the like and a flexible block part of an amorphous structure or the like is mixed with a low-molecular material having a number-average molecular weight of 20,000 or below at 60-150°C for 1-20min at an agitation speed of 300rpm or above to obtain a polymeric reticular structure composed of a three-dimensional continuous reticular structure 1 made of a polymer having a mean particle diameter d of 8 μ m or below and the low-molecular material held therein. The low- molecular material is extracted from the polymeric reticular structure by using an aqueous solvent to obtain a microporous body having internal continuous channels 2 having a mean particle diameter D of 80 μ m or below and a void volume of 40% or above.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

DERWENT-ACC-NO: 1998-306166

DERWENT-WEEK: 199828

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Production of microporous material for functional separation membranes - comprises mixing low molecular weight materials with organic polymeric materials to give polymeric network, and extracting using aqueous solvents

PATENT-ASSIGNEE: BRIDGESTONE CORP[BRID]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0267587 (October 8, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 10110057 A</u>	April 28, 1998	N/A	005	C08J 009/26

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 10110057A	N/A	1996JP-0267587	October 8, 1996

INT-CL (IPC): C08J009/26, C08L009/00, C08L023/08, C08L023/16,
C08L031/04, C08L053/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10110057A

BASIC-ABSTRACT:

Production of a microporous material comprises mixing up to 40 wt.% of low molecular weight materials with (A) organic polymeric materials to obtain a polymeric network where the low molecular weight materials are held within the skeleton of the three-dimensional continuous network formed of the polymeric materials and extracting the low molecular weight materials from the polymeric network by use of aqueous solvents.

(A) is syndiotactic 1,2-polybutadiene having at least 70 wt.% of 1,2-bond and crystallinity of 10-50 wt.%.

USE - The microporous material is used as functional separation membranes.

ADVANTAGE - The microporous material has a uniform three-dimensional continuous network and high elasticity and retains initial hardness and volume.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: PRODUCE MICROPOROUS MATERIAL FUNCTION SEPARATE MEMBRANE COMPRIZE
MIX LOW MOLECULAR WEIGHT MATERIAL ORGANIC POLYMERISE MATERIAL
POLYMERISE NETWORK EXTRACT AQUEOUS SOLVENT

DERWENT-CLASS: A12 A32 A88 J01

CPI-CODES: A08-B04; A11-B06A; A12-W11A; J01-C03;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0508U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84 ; H0000
; P0328 ; P0339

Polymer Index [1.2]

018 ; B9999 B5049 B5038 B4977 B4740 ; B9999 B4966 B4944 B4922 B4740
; ND07 ; B9999 B5221 B4740 ; B9999 B4795 B4773 B4740 ; N9999 N6882
N6655 ; B9999 B3930*R B3838 B3747 ; B9999 B3792 B3747 ; Q9999 Q8060

Polymer Index [1.3]

018 ; R00508 G3123 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D76 D93 F41 F90
E00 E19 ; A999 A395

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-094806

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-110057

(43)公開日 平成10年(1998)4月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 08 J 9/26	1 0 2	C 08 J 9/26
C 08 L 9/00		C 08 L 9/00
23/08		23/08
23/16		23/16
31/04		31/04

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-267587

(22)出願日 平成8年(1996)10月8日

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 若菜 裕一郎

東京都小平市小川東町3-5-5-763

(72)発明者 福田 泰典

東京都小平市小川東町3-1-1

(72)発明者 竹澤 哲

東京都小平市小川東町3-5-5-727

(72)発明者 豊澤 真一

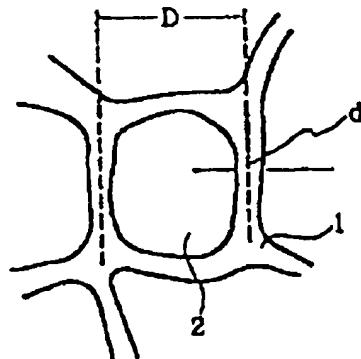
埼玉県所沢市荒幡1407-15

(54)【発明の名称】 ミクロ多孔体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、広い用途展開を可能とすべく、気孔がミクロでかつ均一な三次元連続網状骨格を有し、しかも高弾性であり、初期の硬度や体積等の物性を保持できるミクロ多孔体の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 高分子有機材料と低分子材料とを高分子有機材料の含有量が40重量%以下の割合になるようにして混合して、該高分子で形成された三次元連続網状骨格間に該低分子材料が保持された高分子網状構造体を得、次いでこの高分子網状構造体から低分子材料を水系溶媒で除去することにより、上記課題を解決する。



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子有機材料と低分子材料とを高分子有機材料の含有量が40重量%以下の割合になるようにして混合して、該高分子で形成された三次元連続網状骨格間に該低分子材料が保持された高分子網状構造体を得、次いでこの高分子網状構造体から水系溶媒により低分子材料を抽出することを特徴とするミクロ多孔体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ミクロの三次元連続骨格構造を有し、高機能性多孔体や機能性分離膜等として幅広い分野に有効に利用し得るミクロ多孔体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】周知の通り、一般的な多孔質材料は、ポリウレタンフォームや他のプラスチックフォーム、更にスポンジに代表されるように、反応時の気泡生成や発泡剤の投入、窒素ガスや炭酸ガス等の注入及び／又は機械的攪拌によって材料を発泡させて製造されている。

【0003】しかしながら、このような方法は、製法的には簡単であるが、発泡によって得られるセル（気泡）がかなり大きく、ミクロなセルを得ることは困難である。

【0004】一方、機能性の分離膜としては、ゴアテックスのように延伸によって得られるもの、エッチングによって穿孔する等の物理的方法により得られるものがあり、又、予め可溶性物質を混合した後、この可溶性物質を溶出させて得られるもの、更に一般の不織布などが挙げられる。

【0005】しかしながら、このような方法で得られるものは、かなりミクロな多孔体構造であるが、均一性が悪くしかも空孔率が低いという問題がある。

【0006】これに対して、近年、本発明者らは特開平5-194764号公報等に示されているように、三次元連続の網状骨格構造を有する高分子材料で構成される機能性多孔質材料であって、該網状骨格構造の網目の開口の平均径が500μm以下である機能性多孔質材料を報告している。また、上記公報では、高分子有機材料と、これよりも多量の低分子有機材料とを混合して高分子有機材料が三次元連続の網状骨格構造を形成している前駆体を得、次いで該前駆体中の低分子有機材料を有機溶媒で除去する機能性多孔質材料の製造方法についても報告している。

【0007】しかしながら、この公報で例に挙げられた三次元連続網状骨格は、ポリエチレンとエチレン-ステレンランダム共重合体とのジブロック共重合体で形成されたものであるが、弾性力が十分であると共に、更に機能性多孔質材料の製造初期の硬度や体積等の物性を保持

できる三次元連続網状骨格がミクロでかつ均一な気孔を有するミクロ多孔体が望まれ、これによってより広い用途展開が求められている。

【0008】本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、広い用途展開を可能とすべく、気孔がミクロでかつ均一な三次元連続網状骨格を有し、しかも高弾性であり、初期の硬度や体積等の物性を保持できるミクロ多孔体の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

10 【課題を解決するための手段】本発明の請求項1記載のミクロ多孔体の製造方法は、高分子有機材料と低分子材料とを高分子有機材料の含有量が40重量%以下の割合になるようにして混合して、該高分子で形成された三次元連続網状骨格間に該低分子材料が保持された高分子網状構造体を得、次いでこの高分子網状構造体から水系溶媒により低分子材料を抽出することを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】従って、本発明者らは、上記目的を達成するため銳意検討を重ねた結果、高分子有機材料と低分子材料とを高分子有機材料の含有量が40重量%以下の割合になるようにして混合して、該高分子で形成された三次元連続網状骨格間に該低分子材料が保持された高分子網状構造体を得、次いでこの高分子網状構造体から水系溶媒により低分子材料を抽出することにより、

20 高弾性であり、初期の硬度や体積等の物性を保持できるミクロ多孔体が得られることを知り、本発明を完成させるに至ったものである。なお、この機構については明らかではないが、後述の実施例で示すように高分子網状構造体から低分子材料を抽出する際の抽出溶媒として低分子材料と相性の比較的悪い水系溶媒を採用することにより、得られるミクロ多孔体中に含まれる低分子材料の含有量を任意に変更するために上記課題を解決できるものと考えられる。

30 【0011】以下、本発明について更に詳しく説明すると、本発明のミクロ多孔体は、内部連通空間を有する三次元連続網状骨格構造であり、この三次元連続網状骨格構造が高分子有機材料により形成されたものである。

【0012】高分子有機材料は、結晶構造、凝集構造等の硬質ブロック部分と、アモルファス構造等の軟質ブロ

40 ック部分とと一緒に持ち合わせていることが好ましく、具体的には、下記①～④を挙げることができる。

①シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン

②エチレン-酢酸ビニル共重合体

③エチレンプロピレン系ゴム（EPR、EPDM）

④エチレン/ブチレン共重合体の片末端又は両末端に結晶性ポリエチレンが連結したブロック共重合体。

【0013】更にこれらのうちでも、特に①に挙げたシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンであって、その1, 2結合が70重量%以上、特には80重量%以上が好ましく、又その結晶化度は、10重量%以上50

%以下が好ましい。

【0014】このような高分子有機材料から構成される三次元連続網状骨格は、図1に示すようなミクロ構造を有する。なお、図1において、1は上記高分子有機材料からなる三次元連続網状骨格、2は内部連通空間であり、この内部連通空間2内に後述する低分子材料が保持される。ここで、図1において、骨格1の平均径dは8μm以下、好ましくは0.5~5μmの範囲、又、セルの平均径Dは80μm以下、好ましくは1~50μmの範囲であるものが望ましい。更に、空孔率は40%以上、好ましくは50~95%の範囲であることが望ましい。

【0015】本発明に係る高分子網状構造体は、上述した所定量の高分子有機材料と低分子材料を、該高分子有機材料が三次元連続網状骨格構造を形成し得る混合条件にて混合することにより得ることができる。

【0016】具体的には、高剪断型混合機等の高速攪拌機を用い、攪拌速度を300rpm以上、好ましくは500rpm以上、更に好ましくは1000rpm以上で混合することが推奨される。高速に攪拌しない場合、例えばロールやローター型ミキサー、シリンダー型ミキサーを用い、低速度で混合した場合では、目的とする高分子有機材料の均一な三次元網状骨格構造を得ることは困難である。又、混合温度は60°C~150°Cの範囲が望ましく、混合時間は1~120分程度が好ましい。

【0017】なお、上述した混合を行った後、硫黄や有機過酸化物等の加硫剤を混合するか、あるいは電子線照射する等の方法で架橋を行うことができる。

【0018】ここで、高分子有機材料と混合する低分子材料としては、固体でも液体でも良く、用途に応じて種々のものが使用可能である。低分子材料が有機材料であれば、その数平均分子量は20000未満であり、好ましくは10000以下、更に5000以下であるものが良い。低分子材料としては特に制限はないが、次のものを例示することができる。

①軟化剤：鉱物油系、植物油系、合成系等の各種ゴム用、或は樹脂用軟化剤。鉱物油系としては、アロマティック系、ナフテン系、パラフィン系等のプロセス油などが挙げられる。植物油としては、ひまし油、綿実油、アマニ油、菜種油、大豆油、バーム油、椰子油、落花生油、木ろう、パインオイル、オリーブ油等。

②可塑剤：フタル酸エステル、フタル酸混基エステル、脂肪酸二塩基酸エステル、グリコールエステル、脂肪酸エステル、リン酸エ斯特ル、ステアリン酸エステル等の各種エステル系可塑剤、エポキシ系可塑材、その他プラスチック用可塑材、又はフタレート系、アジペート系、セバケート系、フォスフェート系、ポリエーテル系、ポリエスチル系等のNBR用可塑材。

③粘着付与剤：クマロン樹脂、クマロン-イソinden樹脂、フェノールテルビン樹脂、石油系炭化水素、ロジン

誘導体等の各種粘着付与剤（タッキファイヤー）。

④オリゴマー：クラウンエーテル、含フッ素オリゴマー、ポリブテン、キシレン樹脂、塩化ゴム、ポリエチレンワックス、石油樹脂、ロジンエステルゴム、ポリアルキレングリコールジアクリレート、液状ゴム（ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエン-アクリロニトリルゴム、ポリクロロブレン等）、シリコーン系オリゴマー、ポリ-α-オレフィン等の各種オリゴマー。

10 ⑤滑剤：パラフィン、ワックス等の炭化水素系滑剤、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸等の脂肪酸系滑剤、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド等の脂肪酸アミド系滑剤、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール等のアルコール系滑剤、金属石鹼、混合系滑剤等の各種滑剤。

【0019】その他、ラテックス、エマルジョン、液晶、歴青組成物、粘土、天然のデンプン、糖、更に無機系のシリコーンオイル、フォスファーゼン等も使用することができる。更に、牛油、豚油、馬油等の動物油、鳥油、魚油、蜂蜜、果汁、チョコレート、ヨーグルト等の乳製品、炭化水素系、ハロゲン系炭化水素系、アルコール系、フェノール系、エーテル系、アセタール系、ケトン系脂肪酸系、エステル系、窒素化合物系、硫黄化合物系等の有機溶剤、或は種々の薬効成分、土壤改良剤、肥料類、石油類、水、水溶液等も用いることができる。

【0020】本発明に係る高分子網状構造体は、上述したように高分子有機材料で構成された三次元網状骨格間（内部連通空間内）に低分子材料が保持されているものであるが、この場合、できる限り少量の高分子有機材料によって三次元連続網状骨格を形成することが望ましい。

【0021】ここで、三次元連続網状骨格を構成する高分子有機材料の量をA、これ以外の材料をBとした時に、該高分子有機材料の重量分率〔{A/(A+B)}×100〕が、30%以下、好ましくは7~25%であることが好ましい。

【0022】このようにして得られる高分子網状構造体は、網目の詰まった高分子有機材料の三次元連続網状骨格間（内部連通空間内）に上述した低分子材料が保持された構造を有するもので、上述したようにこの高分子網状構造体から多量成分の低分子材料を除去することにより、本発明のミクロ多孔体である高分子有機材料の三次元連続網状骨格を得ることができる。

【0023】この低分子材料の抽出方法としては、水系溶媒を用いる以外は特に制限されず、要は水と水と親和性のある化合物（化合物内にOH基を有するもの等）とを混合した溶媒であれば良く、具体的には、水/ブタンジオール系（例えば、商品名「KC500」〔三菱化学（株）社製〕）、水/アルコール系（例えば、商品名

「マークレス」〔化研テック（株）社製〕等を単独又は2種以上を混合した溶媒を用いて低分子材料を溶解抽出させた後、残留する溶媒を揮発乾燥する方法が適当であり、この方法によって得られるミクロ多孔体中に含まれる低分子材料の含有量を任意に変更でき、高分子網状構造体からミクロ多孔体に変化した際の重量減少量を約70重量%以上、好ましくは80～95重量%として、初期の硬度や体積等の物性を保持できるミクロ多孔体が得られる。なお、ここでいう重量減少量とは、高分子網状構造体を100とした場合、得られたミクロ多孔体の重量を100から減じた値である（但し、高分子有機材料の重量は変化しないものとする）。

【0024】これらの溶媒による溶解抽出に際し、具体的には低分子材料を含む高分子網状構造体を小片又は薄膜化した後、これを上記溶媒中に浸漬して低分子材料の抽出を行うことが好適である。

【0025】この場合、低分子材料を有效地に回収するために、特に低分子材料が液状である場合、溶媒による溶解抽出の前段階として、高分子網状構造体をロールやプレス等で圧縮したり、吸引機、真空機、遠心分離機、超音波装置等で物理的な力を加えて低分子材料の大部分を*

*取り出し、その後溶媒による溶解抽出を行うことが推奨される。

【0026】なお、このような抽出操作で得られたミクロ多孔体に後処理を加えて、その特性を変えることも有効である。例えば、紫外線、電子線、又は加熱によってポリマー成分を架橋させることによって、熱的安定性を増加させることができる。又、例えば、二重結合を有する有機酸に含浸させ熱処理させる、或は、界面活性剤、カップリング剤、ガスによるエッチング、プラズマ処理、スパッタ処理等により、ミクロ多孔体の親水性、疎水性、電気特性、光学特性、強度などを変えることも有効である。

【0027】

【実施例】以下、実施例を示して本発明を具体的に示すが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。本発明の一例であるあるシンジオタクティック1, 2-ボリブタジエンを用いて、高剪断型混合機により高分子網状構造体を作成し、その諸物性を測定したいくつかの実施例及びその結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

		実 施 例			
		1	2	3	4
高分子網状構造体	1, 2結合量(%)	88	88	95	88
	結晶化度(%)	15	15	18	15
	融点・Tm(度)	95	95	105	95
	分子量(万)	18	18	20	18
	低分子量の種類	DBP**	DBP/DHP**	DBP/DHP**	DEP**
	高分子材の混合率(重量%)	14	14	15	14
	搅拌条件 温度(℃) 回転数(rpm)	145 2500	145 2500	145 2500	145 2500
	骨格平均系 d(μm)	1~5	1~5	1~5	1~5
	セル平均径 D(μm)	20~150	20~150	20~150	20~150
多孔体	抽出溶媒	水/フタル酸	水/フタル酸	水/フタル酸	水/フタル酸
	骨格平均系 d(μm)	1~5	1~5	1~5	1~5
	セル平均径 D(μm)	20~150	20~150	20~150	20~150
	重量減少量(重量%)**	83.7	84.3	81.4	80.8

注) *1: ジブチルフタレート

*2: ジブチルフタレート/ジエチルフタレート混合系

*3: ジエチルフタレート

*4: 高分子網状構造体からミクロ多孔体へ変化した場合の重量減少量

【0029】

【発明の効果】本発明のミクロ多孔体の製造方法によれば、広い用途展開を可能とすべく、気孔がミクロでかつ均一な三次元連続網状骨格を有し、しかも高弾性であり、初期の硬度や体積等の物性を保持できるミクロ多孔体を提供することができる。

※【図面の簡単な説明】

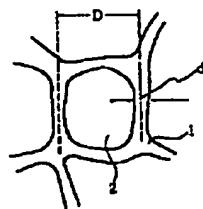
【図1】本発明のミクロ多孔体の構造を示す概略図である。

【符号の説明】

1 三次元連続網状構造

※ 2 内部連通空間

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

C 08 L 53/00

識別記号

F I

C 08 L 53/00